

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Gebrauchsmusteranmeldung

Aktenzeichen: 203 01 212.7

Anmeldetag: 27. Januar 2003

Anmelder/Inhaber: Biotechnologie Kempe GmbH, Berlin/DE

Bezeichnung: Sonde zur Messung von Ethanol in einer wässrigen Lösung

Priorität: 20.01.2003 DE 103 02 220.1

IPC: G 01 N 27/413

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Gebrauchsmusteranmeldung.

München, den 20. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Stech



Albrecht, Lüke & Jungblut

Patentanwälte
Gelfertstr 56, 14195 Berlin

Ersetzt durch Blatt

72/40

DE-Gebrauchsmusteranmeldung

Dipl.-Ing. Hans Albrecht
Patentanwalt (1933 - 1979)

Dipl.-Ing. Dierck-Wilm Lüke
Patentanwalt / European Patent Attorney /
European Trademark Attorney

Dipl.-Chem. Dr. Bernhard Jungblut
Patentanwalt / European Patent Attorney /
European Trademark Attorney

Anwaltsakte: KEM/G/0302

Datum: 27.01.03/*

Anmelder: Biotechnologie Kempe GmbH
Lehrter Str. 16-17
D-10557 Berlin

Titel: Sonde zur Messung von Ethanol in einer wässrigen Lösung

Priorität: Deutschland, 20.01.2003,

Sonde zur Messung von Ethanol in einer wässrigen Lösung

Gebiet der Neuerung

5

Die Neuerung betrifft eine Sonde zur Messung zumindest eines flüchtigen Bestandteils einer wässrigen Lösung, insbesondere zur Messung von Ethanol, mit einem Sondenkörper, welcher eine Öffnung aufweist, welche durch eine für den
10 flüchtigen Bestandteil permeable Flachmembran verschlossen ist, und mit einem in dem Sondenkörper angeordneten Sensor zur Messung der flüchtigen Bestandteile, wobei die Innenseite der Flachmembran eine Wandung eines Messraumes bildet. Die Neuerung betrifft des Weiteren ein Be-
15 tribsverfahren für eine solche Sonde.

Hintergrund und Stand der Technik

20 Zur Überwachung, Steuerung und/oder Regelung von bestimmten chemischen, biotechnologischen, nahrungsmitteltechnischen oder pharmazeutischen Prozessen ist es notwendig, den Alkoholgehalt einer Lösung oder Suspension zu bestimmen und zu überwachen. Dies kann on-line bzw.
25 in-line oder off-line erfolgen. Weitere flüchtige Bestandteile einer Lösung oder Suspension können beispielsweise CO₂, Aldehyde, Ketone, Carboxylsäuren oder O₂ sein. Der Begriff der Alkohole umfasst insbesondere C1- bis C6-Alkyl-Monoalkohole, beispielsweise Ethanol.

30

Ein Sensor des eingangs genannten Aufbaus ist bekannt aus der Literaturstelle DE 297 01 652 U1. Bei der insofern bekannten Sonde wird trägergaslos gemessen. Ein Austausch

der in der Messkammer enthaltenen Gase mit der Atmosphäre erfolgt durch eine definierte Auslassöffnung und dieser Austauschprozess ist somit diffusionskontrolliert. Hieraus ergeben sich insgesamt sehr lange Ansprechzeiten bis zur
5 Einstellung eines konstanten Messwertes bei sich ändernden Konzentrationen in der Lösung, da das Einlaufen in die Transportgleichgewichte auch bestimmt ist durch die Gasdiffusion aus der Messkammer in die Umgebung bzw. die Einstellung des diesbezüglichen Transportgleichgewichts.

10

Beispielsweise aus den Literaturstellen EP 0174417 B1 und DE-19959271 A1 sind Sonden bekannt, mittels welcher on-line bzw. in-line der Alkoholgehalt einer Flüssigkeit bestimmbar ist. Im Rahmen der insofern bekannten Maßnahmen
15 erfolgt die Alkoholbestimmung mittels eines Festkörperdetektors als Sensor. Ein Festkörperdetektor umfasst typischerweise ein Halbleiterelement, beispielsweise auf Basis Zinnoxid, an dessen Oberfläche Alkohol umgesetzt wird, wodurch ein elektrisches Signal entsteht, welches
20 einer Auswerteelektronik zugeführt wird. Der Messraum ist dabei von der Flüssigkeit über eine schlauchförmige Permeationsmembran, welche auf einen Messfinger aufgezogen ist, abgetrennt. Die insofern bekannten Sonden können mit Trägergas betrieben werden. Diese Sonden haben sich grundsätzlich
25 sätzlich gut bewährt. Sie sind jedoch im Hinblick auf den baulichen Aufwand sowie bezüglich der Ansprechzeiten auf sich ändernde Konzentrationen in der Flüssigkeit noch weiter verbesserungsfähig.

30 Bei allen Sonden des Standes der Technik ist nachteilig, dass diese eine Totzeit von zumindest einigen Sekunden aufweisen.

Technisches Problem der Neuerung

Der Neuerung liegt das technische Problem zugrunde eine
5 Sonde anzugeben, mittels welcher bei einfachem baulichen
Aufwand eine verbesserte Ansprechzeit, insbesondere reduzierte Totzeit, auf sich ändernde Konzentrationen des flüchtigen Bestandteiles einer Lösung erreicht wird.

10

Grundzüge der Neuerung und bevorzugte Ausführungsformen

Zur Lösung dieses technischen Problemes lehrt die Neuerung eine Sonde zur Messung zumindest eines flüchtigen Bestand-
15 teiles einer wässrigen Lösung, insbesondere zur Messung von Ethanol, mit einem Sondenkörper, welcher eine Öffnung aufweist, welche durch eine für den flüchtigen Bestandteil permeable Flachmembran verschlossen ist, mit einem in dem Sondenkörper angeordneten Sensor zur Messung der flüchti-
20 gen Bestandteile, wobei eine Messfläche des Sensors in einem ersten Messraum angeordnet ist, wobei die Innenseite der Flachmembran eine Wandung eines zweiten Messraumes bildet, wobei der erste Messraum mit dem zweiten Messraum über eine Messöffnung verbunden ist, wobei der erste und
25 der zweite Messraum jeweils an eine Trägergaszuleitung oder eine Trägergasableitung angeschlossen ist. Der erste Messraum kann an die Trägergasabteilung und der zweite Messraum kann an die Trägergaszuleitung angeschlossen sein. Aber auch die umgekehrten Verbindungen sind möglich.
30 Als Sensor können insbesondere Festkörperdetektoren des vorstehend beschriebenen Standes der Technik in Verbindung mit entsprechenden Auswerteelektroniken eingesetzt werden. Beim vis-à-vis-Vergleich mit der Literaturstelle DE 297 01

652 ist bei der erfindungsgemäßen Sonde Folgendes beachtlich. Ein Festkörperdetektor besteht grundsätzlich aus einem Detektorgehäuse, in dessen Inneren das Halbleiterelement angebracht und kontaktiert ist. Der Innenraum des Detektorgehäuses ist mit der Umgebung über eine Öffnung verbunden, welche in der Regel durch ein feines Gitter oder dergleichen abgedeckt ist. Diese bauliche Einheit stellt einen Sensor in der Terminologie der Neuerung dar. Der erste und der zweite Messraum in der Terminologie der Neuerung sind dabei unterschiedlich von dem durch das Detektorgehäuse gebildeten Raum. Die Messfläche ist die Öffnung des Detektorgehäuses.

Mit der Neuerung wird eine Sonde erhalten, deren bauliche Einfachheit im Wesentlichen jener der Literaturstelle DE 297 01 652 entspricht. Demgegenüber werden, allerdings erheblich verbesserte Ansprechzeiten erhalten aufgrund des Trägergasbetriebes. Im Rahmen der Neuerung kommt besondere Bedeutung der Unterteilung in einen ersten und einen zweiten Messraum zu, da der erste Messraum trägergasströmentechnisch mit dem zweiten Messraum verbunden ist. Überraschenderweise wird selbst gegenüber den baulich aufwändigeren Sonden gemäß den Literaturstellen EP 0174417 B1 und DE-199 59 271 A1 eine verbesserte Ansprechzeit, insbesondere eine fast auf Null reduzierte Totzeit erhalten, obwohl auch bei diesen Sonden des Standes der Technik mit Trägergas gearbeitet wird. Dies liegt vermutlich darin begründet, dass permeierende Moleküle nicht über einen langsamen Trägergasstrom durch lange Führungswege erst dem Sensor zugeführt werden müssen. Vielmehr verläuft im Rahmen der Maßnahmen der Neuerung der Trägerstrom typischerweise orthogonal zur Flachmembran bis hin zum Sensor (jedenfalls im Bereich der Messöffnung).

Im Rahmen der Neuerung lassen sich für die Flachmembran auch besonders vorteilhafte Konstruktionen einsetzen, da diese nicht in Schlauchform hergestellt und montiert werden muß. So kann die Flachmembran einen Schichtaufbau mit einer porösen Trägerschicht sowie einer Sonden-außenseitig der Trägerschicht und flächig mit dieser verbundenen oder auf dieser aufliegenden Permeationsmembran aufweisen. Die Trägerschicht besteht vorteilhafterweise aus porösem Teflon bzw. PTFE und die Permeationsmembran aus Silikon. Bei der Wahl des Werkstoffes der Permeationsmembran können grundsätzlich die hierfür im Stand der Technik als geeignet beschriebenen Silikone verwendet werden. Dieser Aufbau ermöglicht es, dass die Trägerschicht einer Schichtdicke D1 im Bereich von 0,2 bis 3 mm und die Permeationsmembran eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 2mm, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 mm, aufweisen. Im Rahmen der Neuerung ist der Begriff der Permeationsmembran im weitesten Sinne verwendet und meint eine Membran, welche für eine Flüssigphase praktisch undurchlässig ist, jedoch Moleküle in Gasform durchläßt.

Im Rahmen einer erfindungsgemäßen Sonde lassen sich der erste Messraum sowie der zweite Messraum baulich besonders klein ausführen. Der erste Messraum kann ein Volumen im Bereich von 100 mm³ bis 10.000 mm³ aufweisen. Der zweite Messraum kann ein Volumen im Bereich von 100 mm³ bis 10.000 mm³ aufweisen. Die Messöffnung zwischen der ersten Messraum und dem zweiten Messraum kann einen Querschnitt A im Bereich von 1 mm² bis 100 mm² und eine Erstreckung in Richtung orthogonal zum Querschnitt A von 0,2 bis 10mm aufweisen.

P

Von eigenständiger Bedeutung im Rahmen der Neuerung ist es, wenn der zweite Messraum gebildet ist durch eine offen-pörose Trägerschicht. In dieser Ausführungsform der
5 Neuerung ist der zweite Messraum nicht ein insgesamt offener Raum, sondern vielmehr der Porenraum innerhalb der Trägerschicht. Dies erlaubt es, die Flachmembran gegenüber Stützflächen abzustützen, so dass die Sonde auch mit hohen Aussendrucken, bis zu 5 bar und mehr, belastet werden
10 kann, ohne dass die Flachmembran sich durchbiegt. Letztendlich werden stabilere Betriebsbedingungen auch bei stark schwankenden (Aussen-) Drucken in der Lösung erreicht, da das Volumen des zweiten Messraumes nahezu konstant bleibt und so die Durchflussbedingungen für das
15 Trägergas nahezu unverändert sind bei verschiedenen Drucken.

Die Neuerung betrifft auch ein Verfahren zum Betrieb einer vorstehend beschriebenen Sonde, wobei die Außenseite der
20 Permeationsmembran mit der wässrigen Lösung kontaktiert wird, wobei die Trägergaszuleitungen mit einer Trägergasquelle über Mittel zur Steuerung der Durchflussrate verbunden wird, und wobei die Durchflussrate des Trägergases auf einen Wert im Bereich von 5 bis 100 ml/min.
25 eingestellt wird.

Im Folgenden wird die Neuerung anhand von zwei lediglich ein Ausführungsbeispiel darstellenden Figuren näher erläutert. Es zeigen:

30

Figur 1: Den Aufbau einer neuerungsgemäßen Sonde im Querschnitt,

Figur 2: ein Diagramm zur Ansprechzeit einer erfindungs-
gemäßen Sonde im Vergleich mit einer Trägergas-
sonde des Standes der Technik,

5 Figur 3: Einzeldarstellung eines Bauteils in zwei
Ansichten,

Figur 4: eine Variante des Gegenstandes der Figur 1, und

10 Figur 5: das Bauteil der Figur 3, verändert für die Vari-
ante nach Figur 4.

In der Figur 1 erkennt man eine Sonde zur Messung von
Ethanol mit einem aus mehreren Bauteilen 14, 15, 16 aufge-
15 bauten Sondenkörper 1, welcher eine Öffnung 2 aufweist,
welche durch eine für das Ethanol permeable Flachmembran 3
verschlossen ist. In dem Sondenkörper 1 ist ein Sensor 4
angeordnet, welcher zur Bestimmung von Ethanol geeignet
ist. Im Ausführungsbeispiel handelt es sich um einen Zin-
20 noxydhalbleiterdetektor. In der herausgezogenen Darstel-
lung des Sensors erkennt man ein Sensorgehäuse 12 mit
einer Öffnung, welche die Messfläche 5 des Sensors 4
bildet. Des Weiteren erkennt man die elektrischen An-
schlüsse 13 des Sensors 4. In der Figur 1 nicht
25 dargestellt ist die elektrische Kontaktierung der elektri-
schen Anschlüsse 13 mit den Zuführungsleitungen zu einer
Auswerteeinheit. Die Messfläche 5 ist in einem ersten
Messraum 6a angeordnet. Die Innenseite der Flachmembran 3
bildet eine Wandung eines zweiten Messraums 6b. Der erste
30 Messraum 6a ist mit dem zweiten Messraum 6b über eine
Messöffnung 11 verbunden. Der zweite Messraum 6b ist an
eine Trägergaszuleitung 7 und der erste Messraum 6a an
eine Trägergasleitung 8 angeschlossen. Nicht dargestellt

ist, dass die Trägergaszuleitung 7 ihrerseits an eine Trägergasquelle angeschlossen ist, und zwar über Mittel zur Steuerung der Durchflussrate. In der vergrößerten Darstellung der Flachmembran 3 erkennt man, dass diese einen Schichtaufbau aufweist mit einer porösen PTFE-Trägerschicht 9 und einer Sonden-außenseitig der Trägerschicht 9 flächig mit dieser verbundenen oder auf dieser aufliegenden Permeationsmembran 10 auf Silikonbasis.

- 10 Der Sondenkörper 1 ist im Einzelnen wie folgt aufgebaut. Er besteht im Wesentlichen aus drei teleskopartig ineinander schiebbare und gegeneinander verschraubte und/oder abgedichtete Bauteile 14, 15, 16. Die Bauteile 14, 15, 16 sind im Wesentlichen von zylindrischer Gestalt und coaxial zueinander angeordnet. Das erste Bauteil 14 bildet die äußeren Wandungen des Sondenkörpers 1. Hierin ist stirnseitig die Öffnung 2 angebracht. Das hierin einschiebbare und hiermit verschraubbare zweite Bauteil 15 weist stirnseitig die Messöffnung 11 sowie ein Ringbauteil 20 auf.
- 20 Das Ringbauteil 20 bildet die vorzugsweise im wesentlichen zylindermantelförmig geformte Innenwandung des Ringbauteils 20 einen Teil der Innenwandung des zweiten Messraumes 6b, wobei die Dicke bzw. Längserstreckung in axialer Richtung des Schraubringes 20 im Wesentlichen bestimmend ist für das Volumen des zweiten Messraums 6b. Das Ringbauteil 20 kann Teil des zweiten Bauteils 15 bilden, aber auch baulich separat ausgeführt sein. Bei der Montage wird zunächst in das erste Bauteil 14 die Flachmembran 3 eingeführt, bis sie an dem kreisförmig umlaufenden Absatz 17 anliegt. Sodann wird das zweite Bauteil 15 in das erste Bauteil 14 eingeschoben und in dem Bauteil 14 eingeschraubt, bis seine Stirnfläche bzw. die Stirnfläche des Ringbauteils 20 an der Flachmembran zum Anliegen kommt

M

und die Flachmembran 3 gegen den umlaufenden Absatz 17 sowie das Ringbauteil 20 abdichtet. Das Verschrauben erfolgt in dem ersten Bauteil 14 mittels eines im Bereich des dem Ringbauteil 20 entgegengesetzten Endes des Bauteils 15 angeordneten Aussengewinde.

Im Einzelnen ist der Außendurchmesser des zweiten Bauteiles 15 in einem bis zum Ringbauteil 20 verlaufenden mittleren Teilbereich kleiner als der Innendurchmesser des ersten Bauteiles 14. Hierdurch entsteht die ringraumförmige Trärgaszuleitung 7. Das Trärgas strömt durch diesen Ringraum 19a und über stirnseitig des zweiten Bauteiles 15 bzw. im Bereich des Ringbauteils 20 eingerichtete Radialbohrungen 18 (welche auch eine axiale Orientierungskomponente aufweisen können) in die zweite Messkammer 6b. Hierzu wird im Einzelnen auf die Figur 3 verwiesen, welche das zweite Bauteil 15 in zwei Ansichten zeigt. Man erkennt, dass vier Radialbohrungen 18 eingerichtet sind.

20

In das zweite Bauteil 15 ist das dritte Bauteil 16, welches stirnseitig den Sensor 4 trägt, in analoger Weise eingeschoben, wobei allerdings ein Verschraubung mit dem ersten Bauteil 14 erfolgt. Zwischen der Stirnseite des dritten Bauteiles 16 bzw. des Sensors 4 und der Innenwandung des zweiten Bauteiles 15 ist der erste Messraum 6a gebildet. Auch das dritte Bauteil 16 ist in den vorstehenden Ausführungen analogerweise über einen Teil seiner Längserstreckung, beginnend an der den Sensor 4 tragenden Stirnseite, mit einem Außendurchmesser ausgestattet, welcher geringer ist als der Innendurchmesser des zweiten Bauteiles 15. Hierdurch wird ein zweiter Ringraum 19b gebildet, welcher als Trärgasableitung 8 funktioniert.

30

12

Folglich strömt das Trägergas aus der zweiten Messkammer 6b durch die Messöffnung 11 in die erste Messkammer 6a mit dem Sensor 4 und entweicht über den Ringraum 19b bzw. die Trägergasableitung 8. Man erkennt in der Figur 1, dass das erste Bauteil 14 Radialbohrungen aufweist, wobei jeweils eine dieser Radialbohrungen mit einem der Ringräume 19a, 19b kommunizieren.

In der Figur sind Verläufe der Ethanolkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Gemessen wurde mit einem Trägergasstrom von 20 ml/min., bei 25°C und einem Konzentrationssprung von 0 auf 0,4 vol% Ethanol. Kurve A stellt den Konzentrationsverlauf bei einer Trägergassonde des Standes der Technik mit Schlauchmembran dar. Man erkennt, dass die Zeit bis zum Erreichen von 90% der Endkonzentration ca. 72 s beträgt. Die Linie B zeigt demgegenüber eine Zeit bis zum Erreichen von 90% der Endkonzentration von nur 37 s. Insbesondere erkennt man aber auch, dass im Falle der erfindungsgemäßen Sonde praktisch keine Totzeit mehr auftritt (Kurve B), während bei der Trägergassonde des Standes der Technik eine Totzeit im Bereich von 15 s festzustellen ist (Kurve A). Im Ergebnis ist eine erfindungsgemäße Sonde selbst gegenüber Trägergassonden des Standes der Technik in der Ansprechzeit beachtlich verbessert. Eine erfindungsgemäße Sonde lässt sich daher auch besonders vorteilhaft für in-line Messungen verwenden.

In der Figur 4 dargestellt ist eine Variante einer erfindungsgemäßen Sonde. Dabei gelten die vorstehenden Ausführungen analog, mit Ausnahme der folgenden Erläuterungen. Bei vergleichender Betrachtung der Figuren 1 und 4 erkennt man, dass in der Ausführungsform der Figur

13

11

4 der zweite Messraum 6b nicht durch einen insgesamt
offenen Hohlraum gebildet ist, sondern vielmehr durch den
offen Porenraum der Trägerschicht 9. Die Radialbohrungen
18 enden in einem Ringraum (siehe auch Figur 5). Innerhalb
5 des Ringraumes ist eine Stützfläche für die Flachmembran 3
eingereicht, gegen welche sich die Flachmembran 3 bei
höheren Aussendruck abstützt. Die Messöffnung 11 ist in
dieser Stützfläche angebracht. Das Trägergas tritt dabei
über die Radialbohrungen 18 in den Ringraum ein und strömt
10 aus diesem in das Porensystem der Trägerschicht 9 hinein,
durch diese in im wesentlichen radialer Richtung hindurch
und schließlich über die Messöffnung in im wesentlichen
axialer Richtung aus der Trägerschicht 9 heraus in den
ersten Messraum 6a hinein.

15

20

25

30

14

Schutzansprüche:

1. Sonde zur Messung zumindest eines flüchtigen Bestand-
teils einer wäßrigen Lösung, insbesondere zur Messung
5 von Ethanol,

mit einem Sondenkörper (1), welcher eine Öffnung (2)
aufweist, welche durch eine für den flüchtigen Bestand-
teil permeable Flachmembran (3) verschlossen ist,
10

mit einem in dem Sondenkörper (1) angeordneten Sensor
(4) zur Messung der flüchtigen Bestandteile,

wobei eine Messfläche (5) des Sensors (4) in einem er-
15 sten Messraum (6a) angeordnet ist, wobei die Innenseite
der Flachmembran (3) eine Wandung eines zweiten Mess-
raumes (6b) bildet, wobei der erste Messraum (6a) mit
dem zweiten Messraum (6b) über eine Messöffnung (11)
verbunden ist,
20

wobei der zweite Messraum (6b) an eine Trägergaszulei-
tung (7) oder Trägergasableitung (8) und der erste
Messraum (6a) an eine Trägergasableitung (8) oder eine
Trägergaszuleitung angeschlossen ist.
25

2. Sonde nach Anspruch 1, wobei die Flachmembran (3) einen
Schichtaufbau mit einer poröse Trägerschicht (9) sowie
einer sondenaussenseitig der Trägerschicht (9) und
flächig mit dieser verbundenen oder auf dieser auflieg-
30 enden Permeationsmembran (10) aufweist.

3. Sonde nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Trägerschicht
(9) aus porosem Teflon und die Permeationsmembran (10)

105

13

aus Silikon bestehen, und wobei die Trägerschicht (9) eine Schichtdicke D_1 im Bereich von 0,2 bis 3 mm und die Permeationsmembran (10) eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 2 mm aufweisen.

5

4. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der erste Messraum (6a) ein Volumen im Bereich von 10 mm^3 bis 10.000 mm^3 und der zweite Messraum (6b) ein Volumen im Bereich von 10 mm^3 bis 10.000 mm^3 aufweisen.

10

5. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Messöffnung (11) einen Querschnitt A im Bereich von 1 mm^2 bis 100 mm^2 und eine Erstreckung in Richtung orthogonal zum Querschnitt A von 0,2 bis 10 mm aufweist.

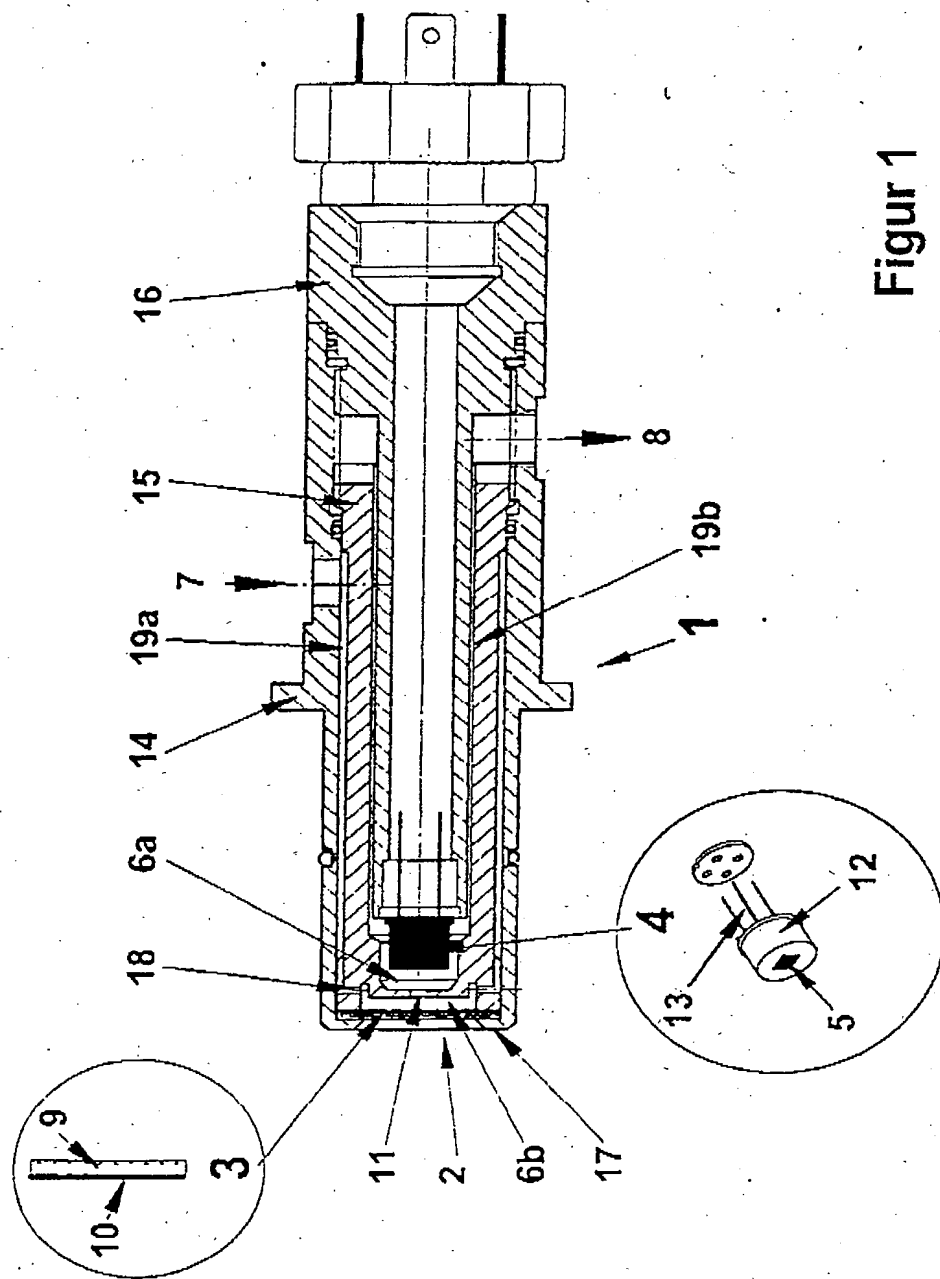
15

6. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der zweite Messraum (6b) gebildet ist durch eine offenporöse Trägerschicht.

- 20 7. Verfahren zum Betrieb einer Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Aussenseite der Permeationsmembran (10) mit der wässrigen Lösung kontaktiert wird, wobei die Trägergaszuleitung (8) mit einer Trägergasquelle über Mittel zur Steuerung der
- 25 Durchflussrate verbunden wird und wobei die Durchflussrate auf einen Wert im Bereich von 5 bis 100 ml/min eingestellt wird.

30

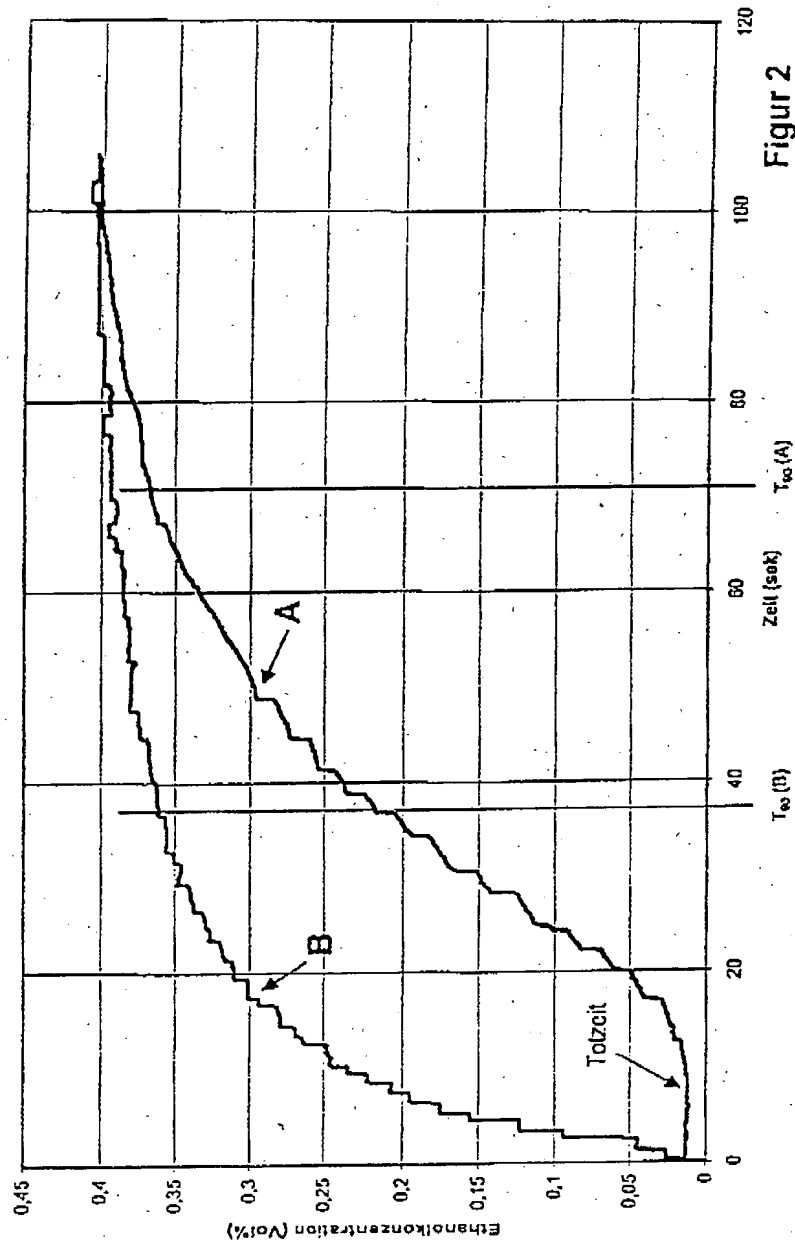
126

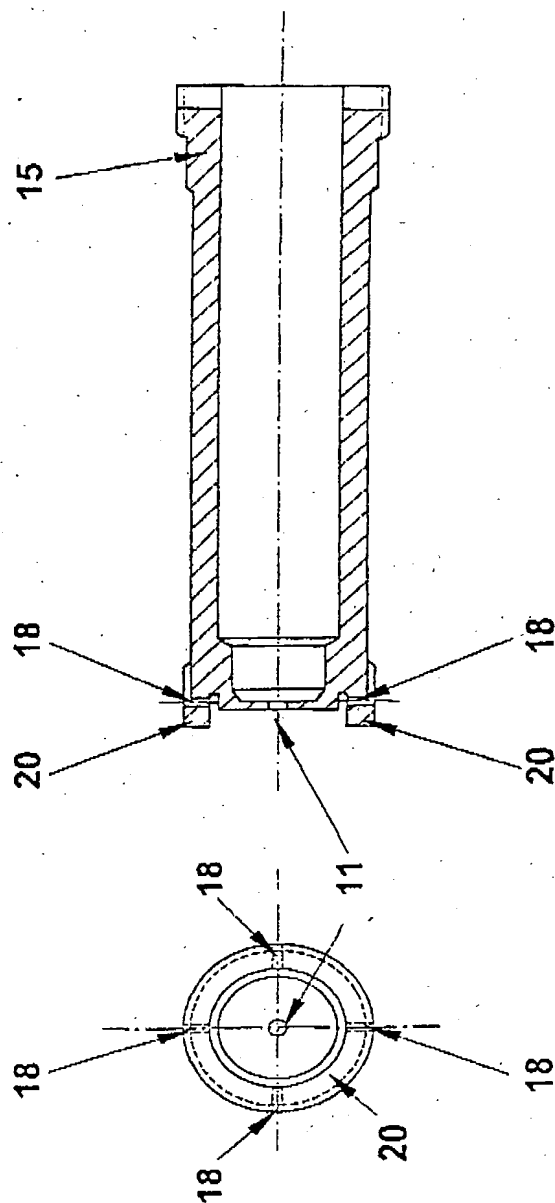


Figur 1

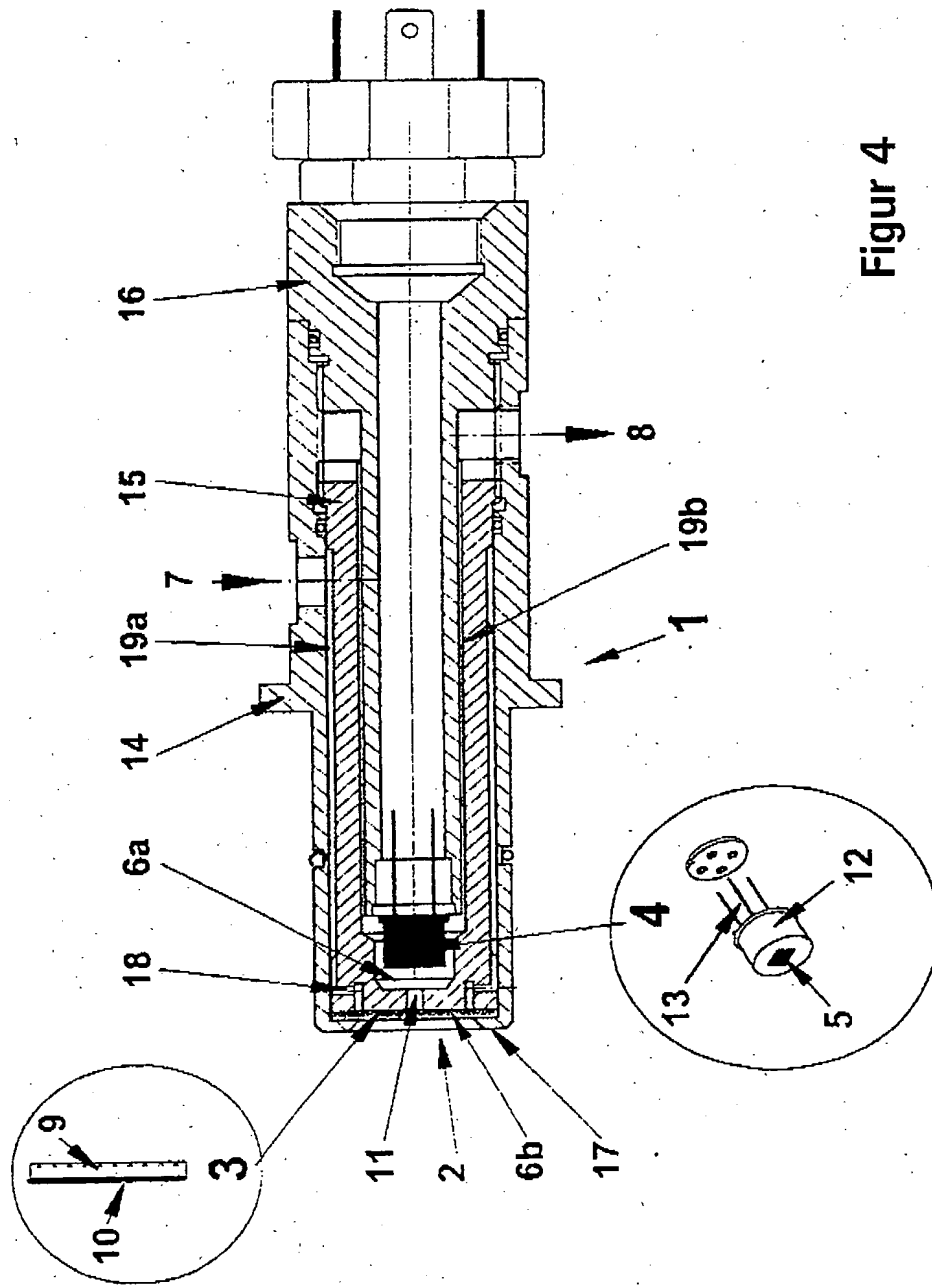
17

Ansprechzeit von Trägergassonden - (A) Standardsonde mit Rundmembran
und (B) neue ST-Sonde mit Flachmembran

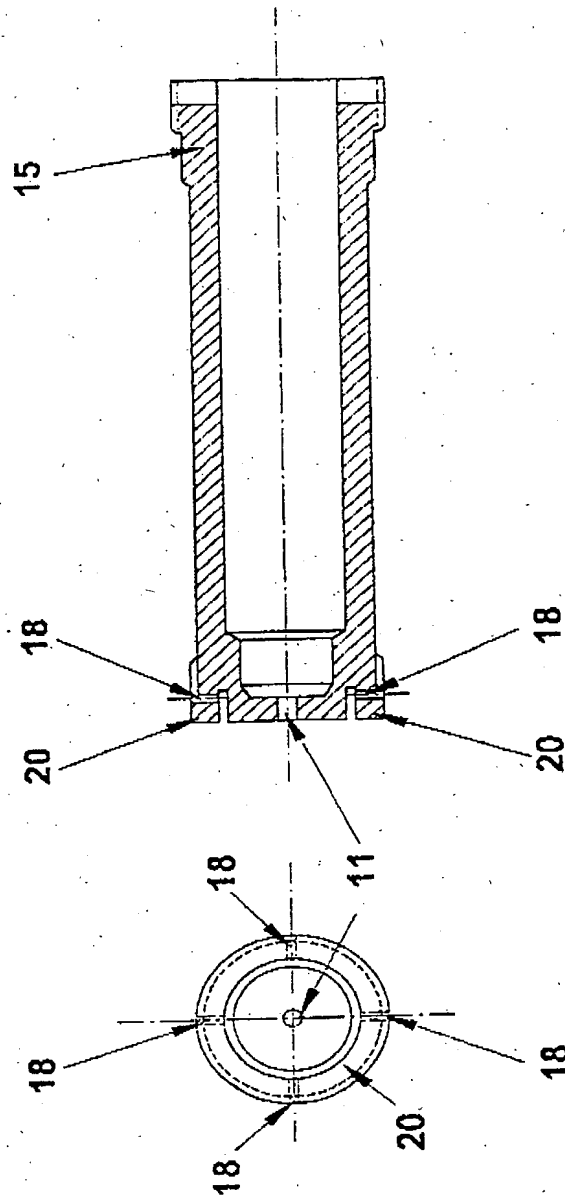




Figur 3



Figur 4



Figur 5

GESAMT SEITEN 23